

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 8/00, 8/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/69920 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03926 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Mai 2000 (02.05.00) (30) Prioritätsdaten: 199 21 941.9 12. Mai 1999 (12.05.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). TEIJIN LTD. [JP/JP]; 6-7, Minamihommachi 1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0054 (JP). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEGE, Volker [DE/DE]; Bismarckplatz 45, D-47799 Krefeld (DE). BRUDER, Friedrich-Karl [DE/DE]; Bodelschwinghstrasse 20, D-47800 Krefeld (DE). DOUZINAS, Konstadinos [GR/DE]; An der Ruthen 1, D-51061 Köln (DE). CHEN, Yun [CN/DE]; Bodelschwinghstrasse 12, D-47800 Krefeld (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: VINYL CYCLOHEXANE-BASED POLYMERS (54) Bezeichnung: VINYL CYCLOHEXAN BASIERENDE POLYMERE (57) Abstract <p>The invention relates to vinylcyclohexane based polymers with an absolute molecular weight M_w of between 100000 and 450000 g/mol⁻¹ or the mixture thereof with a low-molecular component with an absolute molecular weight of between 1000 and less than 100000 g/mol⁻¹, wherein molecular weight distribution is characterized by a polydispersity index ranging from 1 to 3 and melt viscosity reaches a maximum of 1000 Pa.s, measured at 300° C and a shear rate of 1000 s⁻¹.</p> (57) Zusammenfassung <p>Polymere des Vinylcyclohexans mit einem absoluten Molekulargewicht M_w von 100.000 bis 450.000 g/mol⁻¹ oder deren Mischung mit einer niedermolekularen Komponente mit einem absoluten Molekulargewicht von 1000 bis kleiner 100.000 g/mol⁻¹, wobei die Molekulargewichtsverteilung durch einen Polydispersitätsindex von 1 bis 3 charakterisiert ist und die Schmelzviskosität maximal 1000 Pa.s, gemessen bei 300 °C und einer Scherrate 1000 s⁻¹ beträgt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CN	Kambodscha	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

JC17 Rec'd PCT/PTO 13 JUN 2005

Vinylcyclohexan basierende Polymere

5 Vinylcyclohexan basierende Polymere mit ausreichenden mechanischen Eigenschaften zeigen im Vergleich zu Polycarbonat die derzeit zur Herstellung optischer Datenspeicher eingesetzt werden, in einem weiten Bereich niedriger Scherraten bei gleicher Temperatur eine höhere Viskosität.

10 Für hohe Dichten der Datenspeicherung > 5 G Byte, insbesondere > 10 G Bytes sind die exakte Abformung der, im Vergleich zu den in EP-A 317 263, US 4,911,966 genannten optischen Speichermedien, kleineren und dichter liegenden Pits und den heute möglichen Grooves essentiell.

15 Das in EP-A 317 263 beschriebene Verfahren zur Herstellung Vinylcyclohexan basierender Polymere und deren Anwendung als Substrate für optische Platten zeigen ein zu geringes Molekulargewicht als dass eine betriebssichere Herstellung gewährleistet wäre (Vergleichsbeispiel 1). Die mechanischen Eigenschaften der beschriebenen Homopolymeren sind zur Herstellung von optischen Datenträgern wenig geeignet.

20 Das in US 4,911,966 beschriebene Verfahren führt nur zu teilhydrierten Produkten < 97 %, wobei die überwiegenden Beispiele Hydriergrade (< 86 %) aufweisen. Nach dem Stand der Technik weisen partiell hydrierte Systeme mangelhafte Transparenz auf (DE-AS 11 31 885 (= GB 933 596)). Die genannten teilhydrierten Systeme sind
25 trübe und für Anwendungen als optische Substrate in welche ein Laserstrahl eindringt ungeeignet. Die partiell hydrierten Systeme haben ferner den Nachteil, dass deren Glas temperatur abhängig vom Hydriergrad ist. Für einen technischen Prozeß ist die Einstellung des Hydriergrads und somit der thermischen Eigenschaften des optischen Substrates nur mit erheblichem technischen Aufwand und Kosten reproduzierbar zu realisieren.
30

- 2 -

Im übrigen besitzen die in US 4,911,966 genannten partiell hydrierten Produkte zum überwiegenden Teil bei weitem ein zu geringes Molekulargewicht für die betriebs-sichere Herstellung von Substraten für optische Datenspeicher.

- 5 Die genannten Schriften berichten nicht über die Qualität der Abformung von Pit und Groove Strukturen sowie deren prinzipiellen Existenz durch die dort genannten Substrate.

- 10 Optimierte Molekulargewichte und deren Molekulargewichtsverteilung sind für hinreichende mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig guten Schmelzflußeigenschaften für die Abformung von Pit und Groove Strukturen des optischen Datenträgers hoher Dichte essentiell.

- 15 Ein gegebenenfalls zu hohes Molekulargewicht kann in Folge zu hoher Viskosität zu Problemen mit der Pit und Grooveabformung führen.

- 20 Die erfindungsgemäßen Substrate aus einem Vinylcyclohexan basierenden Polymer mit enger Molekulargewichtsverteilung oder deren Mischung mit einer niedermolekularen Komponente zeichnen sich durch ein hohes Niveau der mechanischen Eigenschaften bei guten Schmelzflußeigenschaften aus.

Die betriebssichere Herstellung optischer Platten im Spritzguß und ihre spätere biege und bruch-sichere Handhabung ist hierdurch möglich.

- 25 Es lassen sich dünnere Substrate mit Schichtdicken kleiner 1.1 mm, von beispielsweise 0.6 mm Dicke bei gleichzeitig hinreichenden mechanischen Eigenschaften herstellen.

- 30 Aufgrund dieser Eigenschaften lassen sich die Materialien sehr gut als Substrate für optische Speichermedien anwenden.

Für andere optische Substrate die keine mechanischen Vertiefungen, zum Beispiel in Form von Pits und Grooves benötigen, ist ausreichende Mechanik, bei niedriger Doppelbrechung, niedrigem Trägheitsmoment, hoher Wärmeformbeständigkeit, hohem E-Modul, geringer Wasseraufnahme, niedriger Dichte, die durch diese Substrate erfüllt sind, ebenfalls wesentlich.

Gegenstand der Erfindung sind Polymere des Vinylcyclohexans mit einem absoluten Molekulargewicht M_w von 100,000 bis 450,000 gmol^{-1} oder deren Mischung mit einer niedermolekularen Komponente mit einem absoluten Molekulargewicht M_w von 1,000 bis kleiner 100,000 gmol^{-1} , wobei die Molekulargewichtsverteilung durch einen Polydispersitätsindex ($\text{PDI} = M_w/M_n$) von 1 bis 3 charakterisiert ist und die Schmelzviskosität maximal 1 000 Pas gemessen bei 300°C und einer Scherrate von 1000 s^{-1} beträgt.

Ein gegebenenfalls vorhandener Oligomeranteil bis zu einem Molekulargewicht M_w von 3 000 gmol^{-1} wird bei der Berechnung des Polydispersitätsindex nicht berücksichtigt.

Ein gegebenenfalls vorhandener Oligomer-Anteil bis zu einem Molekulargewicht M_w von 3000 g mol^{-1} ist bezogen auf das Gewicht des Polymeren kleiner 5 %.

Das Molekulargewicht M_w des hochmolekularen Polymers (Homopolymer) beträgt bevorzugt 200,000 bis 450,000 gmol^{-1} , insbesondere von 200,000 bis 400,000 gmol^{-1} .

Das Molekulargewicht M_w eines hochmolekularen Copolymers bzw. Blockpolymers beträgt bevorzugt 100,000 bis 400,000 gmol^{-1} , insbesondere 100,000 bis 250,000 gmol^{-1} .

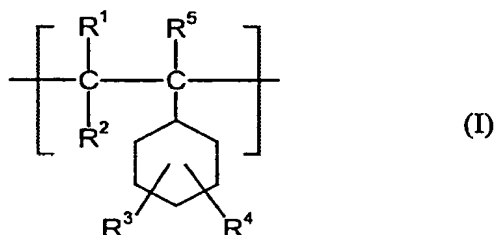
- 4 -

Das Molekulargewicht M_w der niedermolekularen Komponente beträgt im allgemeinen 1000 bis 100,000 gmol^{-1} , bevorzugt von 7000 bis 90,000 gmol^{-1} , besonders bevorzugt von 10,000 bis 90,000 gmol^{-1} .

- 5 Die Molekulargewichtsverteilung der jeweiligen Komponente wird durch einen Polydispersitätsindex ($\text{PDI} = M_w/M_n$) von 1 bis 3 charakterisiert.

- Im Falle von Mischungen beträgt der Anteil der niedermolekularen Komponente, bezogen auf das Gewicht der Mischung aus hochmolekularen und niedermolekularen Polymer im allgemeinen bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%.

- Bevorzugt sowohl für die hochmolekulare als auch niedermolekulare Komponente ist ein Vinylcyclohexan basierendes Polymer mit der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (I)



in welcher

20

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl stehen und

25

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl und/oder Ethyl, oder R^3 und R^4 gemeinsam für Alkylen, vorzugsweise C_3 - oder C_4 -Alkylen (ankondensierter 5- oder 6-gliedriger Cycloaliphatischer Ring) stehen,

R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl,

5 R¹, R² und R⁵ stehen unabhängig voneinander insbesondere für Wasserstoff oder Methyl.

Die Verknüpfung kann außer der stereoregulären Kopf-Schwanz Verknüpfung einen geringen Anteil Kopf-Kopf Verknüpfung aufweisen. Das Vinylcyclohexan basie-
10 rende Polymer kann über Zentren verzweigt sein und z.B. eine sternförmige Struktur besitzen.

Comonomere können bis zu einer Menge im allgemeinen von 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymer enthalten sein. Bevorzugt sind Polymere aus wieder-
15 kehrenden Struktureinheiten der Formel (I) aus einem oder einem Gemisch von Monomeren.

Als Comonomere können bei der Polymerisation des Ausgangspolymeren (gegebenenfalls substituiertes Polystyrol) vorzugsweise verwendet und in das
20 Polymer miteingebaut werden: Olefine mit im allgemeinen 2 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Isopren, Isobutylen, Butadien, C₁-C₈- vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure, ungesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Cyclopentadien, Cyclohexen, Cyclohexadien, gegebenenfalls substituiertes Norbornen, Dicyclopentadien, Dihydrocyclopentadien,
25 gegebenenfalls substituierte Tetracyclododecene, kernalkylierte Styrole, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Vinylester, Vinylsäuren, Vinylether, Vinylacetat, Vinylcyanide wie beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Mischungen dieser Monomere.

30 Die Polymere können eine lineare Kettenstruktur besitzen als auch durch Co-Einheiten Verzweigungsstellen aufweisen (z.B. Propfcopolymere). Die Verzweigungs-

zentren beinhalten z.B. sternförmige oder verzweigte Polymere. Die erfindungsge-
mäßigen Polymere können andere geometrische Formen der primären, sekundären,
tertiären, ggf. quartären Polymerstruktur aufweisen hierbei seien genannt Helix,
Doppelhelix, Faltblatt usw. bzw. Mischungen dieser Strukturen.

5

Besonders bevorzugt sind Homopolymere aus einem Monomer gemäß Formel (I).

Für die hochmolekulare Komponente werden besonders bevorzugt Homopolymere
aus einem Monomer gemäß Formel (I), oder ein Copolymer, besonders bevorzugt
10 hydriertes Styrol-Isopren Copolymer, insbesondere Blockcopolymere eingesetzt,
welche entweder allein oder als Mischung eingesetzt werden.

Für die niedermolekulare Komponente werden vorzugsweise Homopolymere aus
einem Monomer gemäß Formel (I), (Block)Copolymere, besonders bevorzugt
15 hydrierte Styrol-Isopren (Block)Copolymere, insbesondere hydrierte Styrol/Isopren
(Block)Copolymere mit bevorzugt 3 bis 8, insbesondere 3 bis 5 radialen Gliedern
eingesetzt. Die niedermolekulare Komponente kann sowohl aus einem Polymer als
auch aus Mischungen dieser Polymere vorliegen.

20 Die Vinylcyclohexan basierenden Polymeren können ataktische, überwiegend syn-
diotaktische und überwiegend isotaktische Diadenkonfiguration aufweisen.

Bevorzugt sind auch amorphe Substrate mit überwiegend syndiotaktischer Konfigu-
ration der Vinylcyclohexaneinheiten, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an
25 Diaden größer 50,1 % und kleiner 74 % ist, ganz besonders bevorzugt größer 52 %
und kleiner 70 % ist.

Verfahren zur Mikrostrukturaufklärung anhand von ^{13}C - ^1H Korrelationsspektros-
kopie der Methylen Kohlenstoffatome eines Polymerrückgrates sind allgemein be-
30 kannt und werden z.B. von A.M.P. Ros und O. Sudmeijer beschrieben (A.M.P. Ros,
O. Sudmeijer, Int. J. Polym. Anal. Charakt. (1997), 4, 39.).

Die Signale von kristallinen isotaktischen und syndiotaktischen Polyvinylcyclohexan werden mittels zweidimensionaler NMR Spektroskopie bestimmt. Das Methylen-Kohlenstoffatom (im Polymerrückgrat) des isotaktischen Polyvinylcyclohexan spaltet im 2 D-CH-Korrelationsspektrum in zwei separierte Protonen Signale auf und zeigt die reine isotaktische Diadenkonfiguration. Syndiotaktisches Polyvinylcyclohexan zeigt dagegen für das Kohlenstoffatom C 1 nur ein Signal im 2 D-CH-Korrelationsspektrum. Das erfindungsgemäße amorphe syndiotaktisch-reiche Polyvinylcyclohexan besitzt einen integralen Intensitätsüberschuß der syndiotaktischen Diaden gegenüber der isotaktischen Diaden-Konfiguration.

Die VCH-Polymere werden hergestellt, indem man Derivate des Styrols mit den entsprechenden Monomeren radikalisch, anionisch, kationisch, oder durch Metallkomplex-Initiatoren bzw. Katalysatoren polymerisiert und die ungesättigten aromatischen Bindungen anschließend vollständig oder teilweise hydriert (vgl. z.B. WO 94/21694, EP-A 322 731).

Die Polymere auf Basis Vinylcyclohexan werden insbesondere durch Hydrierung der anionisch oder radikalisch polymerisierten Styrolerivate hergestellt. Die erfindungsgemäßen Polymere können für den betrachteten Polydispersitätsbereich bimodal gegebenenfalls multimodale Verteilungen aufweisen.

Für den in anionischer und radikalischer Polymerisation Vertrauten, lassen sich Polydispersitäten der Prepolymeren zwischen 1 und 3 einstellen (Braun, D., Praktikum der makromolekularen organischen Chemie, überarbeitete und erweiterte Edition, Heidelberg, Huethig 1979).

Durch Lichtstreuung werden die absoluten Molgewichte M_w (Gewichtsmittel) der hydrierten Produkte bestimmt. Membranosmose (Dampfdruckosmose) liefern die absoluten Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel). Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Molekulargewichtsverteilung durch die Polydispersität ist die Mes-

sung der relativen Molekulargewichte M_w und M_n durch Gelpermeationschromatographie.

5 Das Verfahren führt im allgemeinen zu einer praktisch vollständigen Hydrierung der aromatischen und olefinischen Einheiten. In der Regel ist der Hydriergrad $\geq 80\%$, vorzugsweise $\geq 90\%$, ganz besonders bevorzugt $> 99\%$ bis 100% . Der Hydriergrad läßt sich beispielsweise durch NMR oder UV-Spektroskopie bestimmen.

10 Die Schmelzviskosität wird durch ein Schmelzviskosimeter mit Platte Kegel Aufbau nach dem Oszillationsverfahren bestimmt. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Polymere bzw. der Mischungen für 300°C in Abhängigkeit der Scherrate (Kreisfrequenz) bei $1\,000\text{ s}^{-1}$ beträgt im allgemeinen bis zu $1\,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$, bevorzugt von 5 bis $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$, besonders bevorzugt von 10 bis $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

15 Die Ausgangspolymere sind allgemein bekannt (z.B. WO 94/21 694).

Die Polymerisation kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

20 Die eingesetzte Menge des Katalysators für die Hydrierung hängt von dem ausgeführten Prozeß ab, dieser kann kontinuierlich, halb-kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

25 Das Verhältnis Katalysator zu Polymer beträgt beispielsweise im diskontinuierlichen Prozeß im allgemeinen $0,3 - 0,001$, bevorzugt $0,2 - 0,005$, besonders bevorzugt $0,15 - 0,01$.

30 Die Polymerkonzentrationen, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Lösungsmittel und Polymer betragen im allgemeinen 80 bis 1 , vorzugsweise 50 bis 10 , insbesondere 40 bis $15\text{ Gew.}\%$.

Die Hydrierung der Ausgangspolymere wird nach allgemein bekannten Methoden durchgeführt (z.B. WO 94/21 694, WO 96/34 895, EP-A-322 731). Als Katalysatoren können eine Vielzahl von bekannten Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden.

5 Bevorzugte Metallkatalysatoren sind beispielsweise in WO 94/21 694 oder WO 96/34 896 genannt. Als Katalysator kann jeder für Hydrierreaktion bekannter Katalysator eingesetzt werden. Geeignet sind Katalysatoren mit großer Oberfläche (z.B. 100 - 600 m²/g) und kleinem mittleren Porendurchmesser (z.B. 20 - 500 Å). Weiterhin sind auch Katalysatoren mit kleiner Oberfläche (z.B. ≥ 10 m²/g) und großen mittleren Porendurchmessern geeignet, die dadurch charakterisiert sind, dass 98 %
10 des Porenvolumens, Poren mit Porendurchmessern größer 600 Å aufweisen (z.B. ca. 1 000 - 4 000 Å) (vgl. z.B. US-A 5.654.253, US-A 5.612.422, JP-A 03076706). Insbesondere werden Raney-Nickel, Nickel auf Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid/Aluminiumoxid, Nickel auf Kohlenstoff als Träger und/oder Edelmetallkatalysatoren, z.B. Pt, Ru, Rh, Pd, verwendet.

15

Die Reaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 500°C, vorzugsweise zwischen 20 und 250°C, insbesondere zwischen 60 und 200°C, durchgeführt.

20

Die für Hydrierreaktionen üblichen Lösungsmitteln verwendbaren Lösungsmitteln sind beispielsweise in DE-AS 1 131 885 beschrieben (siehe oben).

Die Reaktion wird im allgemeinen bei Drücken von 1 bar bis 1000 bar, vorzugsweise 20 bis 300 bar, insbesondere 40 bis 200 bar, durchgeführt.

25

Die erfindungsgemäßen auf Vinylcyclohexan basierenden Polymere oder Copolymere eignen sich ausgezeichnet zur Herstellung von optischen Datenspeichern, vorzugsweise mit Dichten der Datenspeicherung > 5, insbesondere > 10 Gbyte, bezogen auf eine Scheibe von 120 mm Durchmesser.

30

Zu den Vinylcyclohexan basierenden Polymere oder (Block)Copolymere können Additive wie beispielsweise Stabilisatoren und Entformungsmittel gegeben werden.

Als optische Datenspeicher werden beispielhaft genannt:

5

- Magneto-optische Disc (MO-Disc)
- Mini-Disc (MD)
- ASMO ("Advanced storage magnetooptic")
- DVR (thin cover layer)
- 10 - MAMMOS ("Magnetic Amplifying magneto optical system")
- SIL and MSR ("Solid immersion lens" and "magnetic superresolution")
- CD-ROM (Read only memory)
- CD, CD-R (recordable), CD-RW (rewritable), CD-I (interactive), Photo-CD
- Super Audio CD
- 15 - DVD,DVD-R (recordable), DVD-RAM (random access memory);
DVD=Digital versatile disc
- DVD-RW (rewritable)
- PC + RW (Phase change and rewritable)
- MMVF (multimedia video file system)

20

Die erfindungsgemäßen Polymere sind aufgrund ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften weiterhin besonders geeignet zur Herstellung von optischen Materialien, z.B. für Linsen, Prismen, Spiegel, Farbfilter etc. Ferner als Medien für holographische Abbildungen (z.B. Scheck-, Kredit-Karten, Ausweise, drei-
25 dimensionale holographische Bilder). Die Materialien können als transparente Medien zum Einschreiben dreidimensionaler Strukturen z.B. aus fokussierter kohärenter Strahlung (LASER) insbesondere als dreidimensionale Datenspeicher oder zur dreidimensionalen Abbildung von Gegenständen eingesetzt werden.

Beispiele

Herstellung:

5 Beispiel 1 - 4: Hydriertes Polystyrol (h-PS)

Der 40 l-Autoklave wird mit Inertgas (Stickstoff) gespült. Die Polymerlösung und der Katalysator werden zugegeben (Tabelle 1). Nach dem Verschließen wird mehrmals mit Schutzgas dann mit Wasserstoff beaufschlagt. Nach dem Entspannen wird
10 der jeweilige Wasserstoffdruck eingestellt und unter Rühren auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt. Der Reaktionsdruck wird nach Einsetzen der Wasserstoffaufnahme konstant gehalten. die Reaktionszeit ist definiert vom Aufheizen des Ansatzes bis zu der Zeit wenn die Wasserstoffatome ihrem Sättigungswert zustrebt.

15 Nach beendeter Reaktion wird die Polymerlösung filtriert. Der Stabilisator wird zugegeben, das Produkt wird bei 240°C vom Lösungsmittel befreit und als Granulat weiter verarbeitet (Beispiele 1 bis 4, Tabelle 1).

Die in Tabelle 2 aufgeführten Molekulargewichte können durch die verwendeten
20 Reaktionsbedingungen insbesondere der Temperatur (Tabelle 1) und den anschließenden Aufarbeitungsbedingungen (Lösungsmittel-Verdampfungstemperatur, Stabilisatorart und dessen Konzentration) eingestellt werden.

Beispiel 5: Herstellung von Poly(Styrol-Block-Co-Isopren)

25

Die Synthesen werden mit Standard Inertgastechniken durchgeführt. 138 kg abs. Cyclohexan werden in einem 250 l Reaktor vorgelegt. 6,3 kg abs. Styrol werden bei Raumtemperatur in den Reaktor gegeben. Die Temperatur wird auf 55°C erhöht, 102 ml (0,255 mol) n-Butyllithium (23 % in n-Hexan werden in den Reaktor
30 gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 70°C erwärmt und 30 Minuten gerührt.

1,4 kg abs. Isopren und 6,3 kg abs. abs. Styrol werden gleichzeitig in den Reaktor gegeben. Die Mischung wird 2 Stunden bei 70°C gehalten. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gekühlt und eine Lösung von 10 g 2-Propanol in 500 g Cyclohexan wird zugegeben. Die Polymerlösung wird auf 16,6 Gew.-% bei 40 bis 45°C
5 am Vakuum konzentriert.

Beispiel 6: Herstellung von hydrierten Poly(Styrol-Block-Co-Isopren)

22 kg der Polymerlösung (Beispiel 5) werden in einen 40 l Autoklaven unter
10 Stickstoff überführt. Nach Zugabe von 421,5 g Ni-5136 P (Engelhard) wird der Autoklave mehrmals mit Stickstoff und Wasserstoff beaufschlagt. Die Reaktionslösung wird bei 100 bar auf 170°C aufgeheizt. Die Reaktion wird nach der Aufheizphase durch eine Druckautomatik bei 150 bar bis zur Druckkonstanten gefahren und zwei Stunden nachgerührt.

15 Der Katalysator wird von der Polymerlösung filtriert. Die Polymerlösung wird mit 4000 ppm Irganox XP 420 FF stabilisiert, bei 240°C vom Lösungsmittel befreit und als Granulat weiterverarbeitet.

Beispiel 7: Herstellung von sternförmigen Poly(Styrol-Block-Co-Isopren)

1200 g Cyclohexan, 800 g Methyl-tert.-Butylether und Styrol (350 g, 3,37 mol) werden in einen 5 l Stahlautoklaven überführt. Zu der Lösung wird Butyllithium (1,24 g, 19,3 mmol) unter Rühren bei Raumtemperatur (25°C) zugegeben. Die Polymerisation wird bei dieser Temperatur für 1,5 Stunden durchgeführt. Danach wird
25 Isopren (53 g, 0,77 mmol) zu der Polymerlösung gegeben. Nach 1,5 Stunden wird zu der Blockcopolymerlösung Tetramethoxysilan (0,61 g, 4 mmol) als 7,5 gew.-%ige Lösung in Cyclohexan zugegeben. Die Verknüpfung zum sternförmigen Polymer wird bei 80°C während 3 Stunden durchgeführt. Danach werden 5 ml Isopropanol
30 zugegeben.

Beispiel 8: Herstellung von hydrierten sternförmigen Poly(Styrol-Block-Co-Isopren)

5 Nickel auf Siliziumdioxid/Aluminiumoxid (Aldrich) wird zur Polymerlösung (Beispiel 7) zugegeben und in einen 5 l Autoklaven überführt. Es wird mit Stickstoff wiederholt inertisiert. Nach dem Entspannen wird der Wasserstoffdruck auf 100 bar eingestellt, es wird auf 180°C geheizt und 6 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Wasserstoffdruck wird jeweils bei 80 bar wieder auf 100 bar erhöht. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Katalysator wird von der Polymerlösung durch Filtration getrennt und das Polymer wird am Vakuum getrocknet.
10

Beispiel 9: Herstellung von einem blend aus hydrierten Polystyrol und hydrierten sternförmigen Poly(Styrol-Block-Co-Isopren)

15 Das Polymer (Beispiel 8) wird in Cyclohexan/methyl-tert.-Butylether im Verhältnis 2/1 als 20 %ige Lösung aufgelöst, mit dem Stabilisator Irganox XP 420 FF versetzt und mit einer Lösung des hydrierten Polystyrols (Beispiel 4) im Polymerverhältnis 50/50 gemischt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und das getrocknete Polymer in einem Extruder zu Granulat verarbeitet.

20

Das Granulat wird im CD Spritzguß zu Rohlingen verarbeitet (Tabelle 4).

Tabelle 1**Hydrierung von Polystyrol**

Bei- spiel- Nr.	Polymer- Masse ²⁾ kg	Lösungs- mittel l	Kataly- sator.- Masse g	Reak- tions- temp. °C	Wasser- stoff- Druck bar	Reak- tions- zeit h	Hy- drier- grad. ¹⁾ %	Stabilisator ppm
1	5,0	15 l Cyclo- hexan 10 l Methyl- t-butylether	625 ³⁾	180	100	9,7	100	2500 Irganox* B 561
2	5,0	15 l Cyclo- hexan 10 l Methyl- t-butylether	625 ³⁾	160	100	16,5	100	2500 Irganox* B 561
3	4,8	15,1 Cyclo- hexan 9,1 l Methyl-t- butylether	625 ⁴⁾	160	100	17,5	100	4000 Irganox * XP420 FF
4	4,8	15 l Cyclo- hexan 9,1 l Methyl- t-butylether	625 ⁴⁾	160	100	19	100	4000 Irganox * XP 420 FF

5

1) Ermittelt durch ¹H-NMR Spektroskopie

2) Polystyrol, Typ 158 k glasklar, Mw = 280000 g/mol, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland

3) Ni/SiO₂/Al₂O₃, 64-67 % Nickel, Aldrich4) Ni/SiO₂/Al₂O₃, Ni-5136 P, Engelhard, De Meern, Niederlande

10

* Die Stabilisatoren sind Handelsprodukte von Ciba, Basel, Schweiz.

Tabelle 2

Molekulargewichte Mn, Mw, PDI und deren Pit bzw. Grooveabformung bei gleichzeitiger Erfüllung mechanischer Anforderungen im CD Spritzguß

Beispiel-Nr.	Mittleres Molekulargewicht $M_n^{1)}$ 10^3 g/mol	Mittleres Molekulargewicht $M_w^{2)}$ 10^3 g/mol	Poly- dispersität PDI	Maximale Verarbeitungs- temperatur Düsenaustritt $^{\circ}\text{C}$	Werkzeug- temperatur $^{\circ}\text{C}$	Risse des optischen Substrats +/-	Pittiefe ³⁾ nm
1 A	91,2	191,5	2,1	330	85	+	92
Vergleich							
2 B	109,8	238,4	2,2	315	70	-	110
Erfindungsgemäß							
3 A	107,3	267,2	2,5	335	85	-	82
Erfindungsgemäß							
4 C	108,0	259,0	2,4	350	85	-	75
Erfindungsgemäß							
6 C	96,8	121,3	1,25	315	75	-	80
Erfindungsgemäß							
4 A	108,0	259,0	2,4	320	100	-	122
Erfindungsgemäß							
9 A ⁵⁾	54,5 ⁴⁾ / 108,0	62,0 ⁴⁾ / 259,0	1,1 / 2,4	320	100	-	140
Erfindungsgemäße Mischung							

A = Standard digital Versatile Disc Matrice, Substrate hergestellt mittels Nestal Disjekt 600

B = Standard Compact disc Matrice, Substrate hergestellt mittels Nestal Disjekt 600

C = High Density Digital Versatile Matrice mit gemessenen 93 nm Pittertiefe

PDI = Polydispersität

1) absolute Molekulargewichte M_n aus der Korrelation gemessener GPC Werte der Vinylcyclohexan basierenden Polymere mit Molekulargewichten bestimmt nach Membranosmose

2) absolute Molekulargewichte M_w aus der Korrelation gemessener GPC Werte der Vinylcyclohexan basierenden Polymere mit Molekulargewichten bestimmt nach Lichtstreuung

3) Bestimmt nach Rasterkraftmikroskopie (AFM)

4) Molekulargewichte M_n und M_w des Präpolymers gemessen nach GPC

5) 50/50 Blend

Je nach Pit- und Groovetiefe der verwendeten Matrize lassen sich beim Spritzguß- oder Spritzprägeprozeß verschiedene Pittiefen erreichen. Die Pittiefe bzw. Groovetiefe läßt sich durch Geräteeinstellung, Werkzeugtemperatur und Schmelztemperatur des Polymeren variieren.

5

Beispiel 1 A (Tabelle 2) zeigt eine gute Pitabformung des Vinylcyclohexan basierenden Polymers. Jedoch zeigen die durch Spritzguß hergestellten Substrate des optischen Datenspeichers Risse (sogenannte Cracks oder Microcracks). Die in den Beispielen 2 B und 3 A charakterisierten Materialien lassen sich ohne das Auftreten von Cracks oder Microcracks herstellen. Die erfindungsgemäßen Vinylcyclohexan basierenden Polymere sind ideale optische Substrate die gleichzeitig gute Pit bzw. Grooveabformung ohne Auftreten von Rissen bei niedrigen Werkzeugtemperaturen ermöglichen.

15 Sowohl Beispiel 4 C (Homopolymer) als auch Beispiel 6 C (Copolymer) zeigen eine hohe Pitreplikation (75 nm/80 nm) bei niedrigen Werkzeugtemperaturen ohne Ribbildung. Darüberhinaus hat Beispiel 6 C (Copolymer) bei niedriger Verarbeitungs- und Werkzeugtemperatur eine ausgezeichnete Pitreplikation.

20 Beispiel 9 A (Blend aus einem hochmolekularen Polymer und einer niedermolekularen Komponente) weist ebenfalls eine ausgezeichnete Pitreplikation ohne Ribbildung auf.

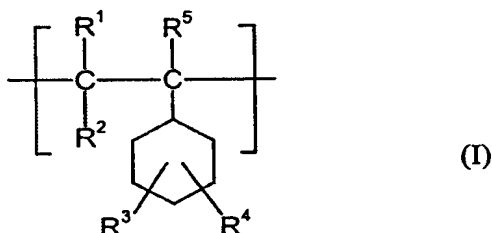
Die erfindungsgemäßen CD-Substrate lassen sich ohne Risse (Cracks) im Vergleich zu Beispiel 1 A betriebssicher herstellen.

25

Patentansprüche

1. Polymere des Vinylcyclohexans mit einem absoluten Molekulargewicht M_w von 100.000 bis 450.000 g/mol⁻¹ oder deren Mischung mit einer niedermolekularen Komponente mit einem absoluten Molekulargewicht von 1000 bis kleiner 100.000 g/mol⁻¹, wobei die Molekulargewichtsverteilung durch einen Polydispersitätsindex von 1 bis 3 charakterisiert ist und die Schmelzviskosität maximal 1 000 Pa·s, gemessen bei 300°C und einer Scherrate von 1 000 s⁻¹ beträgt.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, enthaltend als Vinylcyclohexan basierendes Polymer ein Polymer mit der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (I)



in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff C₁-C₆-Alkyl bedeuten oder gemeinsam für Alkylen stehen, und

R^5 für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl stehen,

und gegebenenfalls enthaltend mindestens ein Comonomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Olefinen mit 2 bis 10 C-Atomen, C₁-C₄-Alkylester der Acrylsäure, C₁-C₄-Alkylester der Methacrylsäure, ungesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe,

gegebenenfalls substituierte Tetracyclododecene Divinylbenzol, Vinylester, Vinylsäuren, Vinylether, Vinylacetate und Vinylcyanide.

3. Polymere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Homopolymere, Copolymere oder Blockcopolymere vorliegen.
4. Polymere gemäß Anspruch 1 bis 3, wobei im Falle von Mischungen mit einer niedermolekularen Komponente, der Anteil der niedermolekularen Komponente bezogen auf das Gewicht der Mischung aus hoch- und niedermolekularem Polymer bis zu 70 Gew.-% beträgt.
5. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von Formkörpern und optischen Materialien.
6. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von optischen Datenspeichern.
7. Formkörper erhältlich aus Polymeren gemäß Anspruch 1 bis 5.
8. Optisches Substrat enthaltend Polymere gemäß Anspruch 1 bis 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No
PCT/EP 00/03926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/00 C08F8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 05210 A (KOHARA TEIJI ;NIPPON ZEON CO (JP); SUZUKI TERUHIKO (JP); NAGAMUNE) 4 February 1999 (1999-02-04) abstract	1-8
P, A	DE 197 56 368 A (BAYER AG) 1 July 1999 (1999-07-01) abstract; claims 1-3	1-8
A	US 4 911 966 A (MURAYAMA MASAMITSU ET AL) 27 March 1990 (1990-03-27) cited in the application abstract; claims 1-5 table 2	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2000

Date of mailing of the international search report

08/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03926

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9905210	A	04-02-1999	EP	1000974 A	17-05-2000
DE 19756368	A	01-07-1999	AU	2268599 A	12-07-1999
			WO	9932528 A	01-07-1999
US 4911966	A	27-03-1990	CA	1317675 A	11-05-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. .ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03926

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/00 C08F8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 05210 A (KOHARA TEIJI ;NIPPON ZEON CO (JP); SUZUKI TERUHIKO (JP); NAGAMUNE) 4. Februar 1999 (1999-02-04) Zusammenfassung	1-8
P, A	DE 197 56 368 A (BAYER AG) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3	1-8
A	US 4 911 966 A (MURAYAMA MASAMITSU ET AL) 27. März 1990 (1990-03-27) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-5 Tabelle 2	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befragt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03926

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9905210 A	04-02-1999	EP 1000974 A	17-05-2000
DE 19756368 A	01-07-1999	AU 2268599 A	12-07-1999
		WO 9932528 A	01-07-1999
US 4911966 A	27-03-1990	CA 1317675 A	11-05-1993

This Page Blank (uspto)